

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-075969

(43)Date of publication of application : 28.04.1984

(51)Int.Cl.

C09J 3/14  
// C08F220/00  
C08F291/02

(21)Application number : 57-187924

(71)Applicant : FUJIMORI KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.10.1982

(72)Inventor : TAIMA KAZUO

## (54) ADHESIVE COMPOSITION FOR SURFACE PROTECTIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled adhesive compsn. having moderate bonding strength and capable of re-bonding, by a process wherein a mixture of particular esters and a functional group-contg. ethylenically unsatd. compd. are blended in an aq. soln. of water-soluble high = molecular materials and the blend is polymerized by the addn. of a polymn. initiator.

CONSTITUTION: The titled compsn. is yielded by blending a mixture of 6W12C alkyl (meth)acrylates with 5C or lower alkyl (meth)acrylates and a functional group-contg. ethylenically, unsatd. compd. (e.g., epoxy group-, carboxyl group-, or amide group = contg. ethylenically unsatd. compds.) in an aq. soln. of water-soluble high-molecular material (e.g., PVA) and polymerizing the blend by the addn. of a polymn. initiator. Said compsn. has moderate bonding strength and is capable of re-bonding even it has been peeled from the surface of objects to be protected; for instance, it is possible that an adhesive is applied to paper such as Kraft paper and the film of said compsn. is activated by steam, etc., and thereafter the adhesive is put on the surface of objects to be protected for application.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—75969

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/14  
// C 08 F 220/00  
291/02

識別記号  
庁内整理番号  
7102—4 J  
7308—4 J  
7167—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 表面保護材料用接着剤組成物

⑯ 特 願 昭57—187924  
⑰ 出 願 昭57(1982)10月26日  
⑱ 発 明 者 泰磨一夫  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁

目4番16号藤森工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 藤森工業株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁  
目4番16号  
⑳ 代 理 人 弁理士 小島隆司

明 細 書

1. 発明の名称

表面保護材料用接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 水溶性高分子物質の水溶液に対し、(A)アルキル基の炭素数6～12のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数5以下のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルとの混合物と、(B)官能基を有するエチレン性不飽和化合物とを混合すると共に、これに重合開始剤を加えて重合してなることを特徴とする表面保護材料用接着剤組成物。
2. 水溶性高分子物質がポリビニルアルコールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. ポリビニルアルコールが重合度500～2400、けん化度70～96モル％のものである特許請求の範囲第2項記載の組成物。
4. (A)の混合物の使用量が水溶性高分子物質1

重量部に対して1～10重量部であり、(B)の化合物の使用量が水溶性高分子物質1重量部に対して0.05～1重量部である特許請求の範囲第1項乃至第3項いずれか記載の組成物。

5. アルキル基の炭素数6～12のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数5以下のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルとの比率がモル比として80：20～20：80である特許請求の範囲第1項乃至第4項いずれか記載の組成物。
6. 官能基を有するエチレン性不飽和化合物がエポキシド基を有するエチレン性不飽和化合物、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和化合物、アミド基を有するエチレン性不飽和化合物又はN-メタロールアミドもしくはそのエーテルである特許請求の範囲第1項乃至第5項いずれか記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成樹脂板、合成樹脂化粧板などの被保護物表面を保護するために使用する表面保護材料用の接着剤組成物に関し、更に詳しくは適切な接着力を有し、しかも被保護物表面から一度剝離しても再接着が可能な接着剤組成物に関する。

従来、合成樹脂板、合成樹脂化粧板などの被保護物表面を保護するために用いられる表面保護材料としては、クラフト紙などの紙基材の片面に接着剤としてポリビニルアルコール水溶液、メチルセルロース水溶液、カルボキシメチルセルロース水溶液、エチレン-酢酸ビニル共重合体水溶液などを塗布し、成膜した表面保護紙（一般にマスキングペーパーと称せられている）が知られている。しかし、これらの接着剤を用いたマスキングペーパーは被保護物表面に対する接着力が弱く、作業中などに剥れ易いものであり、特に接着時にその被接着表面の温度が高いと剥離し易いという欠点を有していた。また、これらの接着剤を用いたマスキングペーパーは、一度被保護物表面から剝離すると再加湿しなければ再接着することが不可能

3

発明を完成したものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係る表面保護材料用接着剤組成物は、上述したように水溶性高分子物質の水溶液を用いるものであり、水溶性高分子物質としてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。ここでポリビニルアルコールとしては、重合度500~2400、けん化度70~98モルものもの、特に重合度1500~2000、けん化度80~90モルものものが好適に用いられる。重合度が小さいと初期接着力が小さくて被接着面に対して良好な接着力が得られず、かつ水に対しての溶解性が大きく、被接着面に再湿活性して接着した場合、接着剤組成物が表面保護材料用基材、特に基材に溶透する場合が生じ、重合度が大きいと水に対しての溶解性が小さく、また得られた水溶液の粘度が高く、加工性が悪くなる場合が生ずる。また、けん化度が低すぎても高すぎ

5

であつた。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、適度な接着力を有し、しかも再接着が可能で、合成樹脂板、合成樹脂化粧板などの種々被保護物表面の保護に好適に用いられる表面保護材料用の接着剤組成物を提供することを目的とする。

即ち、本発明者は上記目的を達成することについて鋭意研究を行なつた結果、水溶性高分子物質の水溶液に対し、(A)炭素数6~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルと炭素数5以下のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルとの混合物、及び、(B)官能基を有するエチレン性不飽和化合物を混合すると共に、これに重合開始剤を加えて重合したものが、切削、切断、穿孔などの作業中において剝離せず、しかも被接着表面の温度が比較的高い場合でも良好な接着力を示すと共に、一度被接着表面から剝離した場合でも再湿活性することなく再接着が可能であることを見出し、本

4

ても再湿活性が乏しくなる傾向にある。

なお、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子物質は、4~13重量%、特に6~10重量%水溶液とすることが好ましい。

また、本発明は、上記水溶性高分子物質水溶液に加えて下記(A)の主成分モノマー及び下記(B)の官能基モノマーを用いるものである。

即ち、(A)の主成分モノマーとしては、アルキル基の炭素数が6~12のアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数が5以下のアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルとの混合物が使用され、また(B)の官能基モノマーとしては、官能基を有するエチレン性不飽和化合物が使用される。

ここで、アルキル基の炭素数6~12のアクリル酸及びメタクリル酸アルキルエステルとしては、ヘキシルアクリレート及びメタクリレート、ノニルアクリレート及びメタクリレート、イソオクチルアクリレート及びメタクリレート、2-

6

エチルヘキシルアクリレート及びメタクリレート、デシルアクリレート及びメタクリレート等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。また、アルキル基の炭素数5以下のアクリル酸及びメタクリル酸アルキルエステルとしては、ベンチルアクリレート及びメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート及びメタクリレート、イソブチルアクリレート及びメタクリレート、エチルアクリレート及びメタクリレート、メチルアクリレート及びメタクリレート等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

なお、アルキル基の炭素数6～12のアクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数5以下のアクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルとを混合する場合、その比率はモル比で前者：後者80：20～20：80、特に60：40～40：60とすることが好ましく、アルキル基の炭素数5以下のアクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルの量が少なすぎると接着剤組成物の接着力が大きくなり、耐候性が悪くなる

7

アネート等のイソシアネート基を有するものなどが挙げられるが、エポキシド基を有するもの、カルボキシ基を有するもの、アミド基を有するもの、*N*-メチロールアミド及びそのエーテルが好ましく、なかでもアクリル酸、*N*-メチロールアミド、メタクリルアミドが好ましい。なお、これらの化合物はその1種を単独で用いても2種以上を併用するようにしてもよい。

また、前記(A)の主成分モノマーの使用量は、水溶性高分子物質1重量部に対し1～20重量部、特に2～5重量部とすることが好ましく、(B)の官能基モノマーの使用量は、水溶性高分子物質1重量部に対し0.05～1重量部、特に0.2～0.7重量部とすることが好ましい。(A)の主成分モノマーの使用量が少ない場合は柔軟性がなくなつて再接着性に乏しくなり、多い場合は再活性化に乏しくなる傾向にある。また、(B)の官能基モノマーの使用量が少ない場合は接着力が大きく、耐候性に乏しくなり、多い場合は接着力が低下して再接着性が乏しくなる傾向にある。

9

る場合があり、また多すぎると接着剤組成物が硬くなり、接着力が小さくなる場合がある。

前記(B)の官能基を有するエチレン性不飽和化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシルエーテル等のエポキシド基を有するもの、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシ基を有するもの、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド等の*N*-メチロールアミド及びそのエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、*tert*-ブチルアミノエチル等のアミノ基を有するもの、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、多価アルコールのモノアリルエーテル等の水酸基を有するもの、メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、マレインアミド等のアミド基を有するもの、ビニルイソシアネート、アリルイソシ

8

本発明の接着剤組成物は、水溶性高分子物質水溶液に前記(A)の主成分モノマー及び(B)の官能基モノマーを加え、これに重合開始剤として過硫酸塩、過酸化水素などを加えて重合、一般には懸濁重合してなるものである。なお、この場合過硫酸塩としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が用いられ、その使用量は特に制限されないが、通常(A)成分と(B)成分の総量に対して0.1～2重量%とすることが好ましい。

なお、本発明においては、必要により上記成分に加えて安定剤（例えばノニオン系界面活性剤等）、緩衝剤（例えばポリエチレングリコール、エチレングリコール等）、消泡剤（例えばシリコンオイル等）、重合停止剤、防腐剤などを適量混合することができる。

本発明に係る接着剤組成物は、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネイト等の合成樹脂板、メラミン樹脂、ポリエステル、シアリルフタレート樹脂等を用いた合成樹脂化粧板、合板などの表面を保護するために用いる表面保護材料用の

接着剤として用いるものであり、特に被接着面が高平滑面であるアクリル樹脂板などに対して極めて有効に使用される。本発明の接着剤組成物の使用に際しては、本発明接着剤組成物を表面保護材料基材、例えばクラフト紙等の紙類などに塗布し、この接着剤組成物の塗膜を蒸気等で活性化して被保護物表面に貼着するものである。

これにより、被保護物表面が表面保護材料で被覆、保護され、保管時、運搬時、施工時などにおいて樹脂板等の被保護物表面の損傷が防止されるものであるが、本発明の接着剤組成物は、適度の接着力を有し、広い面積の被保護物表面に本発明接着剤組成物を用いたマスキングペーパー等の表面保護材料を接着した場合でも、表面保護材料が接着作業中などに剥れず、また被保護物表面の温度が比較的高くても良好に貼合接着するものである。更に、本発明接着剤組成物は一度剥れても圧着することにより容易に再接着が可能であるため、被保護物表面を検査する場合などに表面保護材料を剝離しても容易にかつ完全に再接着することがで

き、また万一接着作業中などに表面保護材料が剥れるようなことがあつても、再度活性化することなく、圧着することによつて簡単に元通りに再接着、保護することができるものである。しかも、本発明接着剤組成物は、良好な接着力を保持するものであるにもかかわらず、剝離に際して容易に引き剥すことができ、かつ剝離後いわゆる糊残り現象やミルクーパール (Milky Hale) 現象も生じ難く、特にアクリル樹脂板に対してはこの種の現象は全く生じないものである。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

## 〔実施例 1〕

下記処方の混合物、

ポリビニルアルコール (8%水溶液)	30重量部
<重合度1700, けん化度86モル%	
2-エチルヘキシルアクリレート	8
(47%エマルジョン)	
ブチルアクリレート (47%エマルジョン)	8

11

アクリル酸	0.16重量部
メタロールアクリルアミド	0.08

に過硫酸カリウム0.04重量部を加えて重合し、接着剤組成物を得た。

## 〔実施例 2〕

下記処方の混合物

ポリビニルアルコール (8%水溶液)	30重量部
<重合度1700, けん化度86モル%	
2-エチルヘキシルアクリレート	15
(47%エマルジョン)	
ブチルアクリレート (47%エマルジョン)	10
アクリル酸	0.47
メタロールアクリルアミド	0.23

に過硫酸カリウム0.06重量部を加えて重合し、接着剤組成物を得た。

次に、実施例1の接着剤組成物を固形分として7g/m<sup>2</sup>の割合で40g/m<sup>2</sup>の片艶クラフト紙に塗布し、表面保護材料を製造した。また、実施例2の接着剤組成物を固形分として8g/m<sup>2</sup>の割合で40g/m<sup>2</sup>の片艶クラフト紙に塗布し、同様に

13

12

表面保護材料を製造した。更に比較のため、40g/m<sup>2</sup>の片艶クラフト紙に8%ポリビニルアルコール水溶液 (重合度, けん化度は上記と同じ) を固形分として6g/m<sup>2</sup>の割合で塗布した表面保護材料を製造した。

上記保護材料のアクリル樹脂板に対する接着性につき調べた結果を下表に示す。なお、下表において、保存は表面保護材料を貼合したアクリル板を20℃, RH 65%の雰囲気下に1ヶ月放置することにより行なつた。また、初期及び経時接着力、再接着力、貼合適性、再貼合性の試験方法、評価方法は下記の通りである。

		実施例 1	実施例 2	比較例
保存前	初期接着力 (g/50mm)	35	50	5
	再接着力 (g/50mm)	10	15	0
保存後	経時接着力 (g/50mm)	35	50	5
	再接着力 (g/50mm)	10	15	0
	貼合適性	○	○	○
	再貼合性	○	○	x

14

## 1. 初期接着力及び再接着力の試験方法

## (1) 試料の作製

幅5mmの表面保護材料の接着剤面に蒸気を当てて、加湿して再活性化し、これを厚さ3mmのアクリル板に2kg重のゴムロールで押圧接着し、20℃、65%RHの条件下で20時間放置し、測定試料とした。

## (2) 初期接着力測定方法

前記試料を300mm/分、180度の角度で剥離し、その剥離抵抗値を初期接着力とした。

(3) 初期接着力測定後の表面保護材料を直ちに3mm厚さのアクリル板に2kg重のゴムロールで押圧接着したのち30分以内にアクリル板からの剥離抵抗を測定し、再接着力とした。

## 2. 経時接着力及び経時再接着力

## (1) 試料の作製

1-(1)で作成した測定試料を20℃、RH65%の雰囲気下に1ヶ月放置。

## (2) 接着力

1-(2)と同様

## (3) 再接着力

1-(3)と同様

## 3. 貼合特性

50±5℃に加温した3mm厚のアクリル板に表面保護材料を同様に加湿して押圧接着したのち、直ちに鋭にて30°角に切断して試料を作成し、その表面保護材料の貼合状態を観察する。

○：良好

×：不良

## 4. 再貼合性

再接着力測定後の表面保護材料を図面のように湾曲されたアクリル板の外側に押圧接着し、その状態をみる。

○：良好

×：不良

## 4. 図面の簡単な説明

図面は表面保護材料の再貼合性を調べるのに用いたアクリル板の断面図である。

